

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07012763 A

(43) Date of publication of application: 17 . 01 . 95

(51) Int. Cl

G01N 23/225  
G01N 21/66

(21) Application number: 05152234

(71) Applicant: FINE CERAMICS CENTER

(22) Date of filing: 23 . 06 . 93

(72) Inventor: MIYAUCHI MICHIIRO  
SHIBATA NORIYOSHI

(54) SURFACE ANALYSIS METHOD AND SURFACE ANALYSIS DEVICE

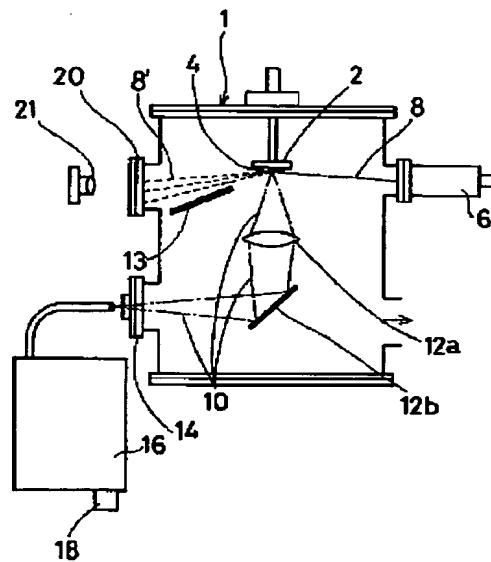
(57) Abstract:

PURPOSE: To concurrently measure a reflected high-speed electron beam diffraction image with luminescence light by applying the constitution where the incident angle of an electron beam incident on sample surface becomes equal to or not more than the prescribed value.

CONSTITUTION: A sample 4 is fixed to a sample holder 2 having a rotary and flap mechanism in a vacuum vessel 1. An electron beam 8 emitted from an electron gun 6 is incident on the surface of the sample 4 at an angle nearly in parallel thereto (10 degrees or less). The electron beam 8 is diffracted on the surface and a diffracted electron beam 8' reaches a phosphor screen 20. This screen 20 is thereby made luminous. As a result, reflected high-speed electron beam diffraction measurement can be undertaken about polar surface. Also, luminescence light 10 is emitted from the sample 4. This light 10 is converged through a lens system 12a and reflected with a total reflection mirror 12b. The light 10, then, passes a quartz glass window 14 and is taken out of the vessel 1. A spectrograph 16 and photo detector 18 are arranged outside the vessel 1 to

spectroscopically measure the introduced light 10. In this case, a light shielding plate 13 is fitted, so as to prevent the light of the screen 20 from being incident on the lens system 12a.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-12763

(43)公開日 平成7年(1995)1月17日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G 01 N 23/225  
21/66

識別記号

府内整理番号  
7172-2J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全7頁)

(21)出願番号 特願平5-152234

(22)出願日 平成5年(1993)6月23日

(71)出願人 000173522

財団法人ファインセラミックスセンター  
愛知県名古屋市熱田区六野2丁目4番1号

(72)発明者 宮内 美智博  
大阪府枚方市東山2-33-1

(72)発明者 柴田 典義  
愛知県名古屋市中区正木1-2-31

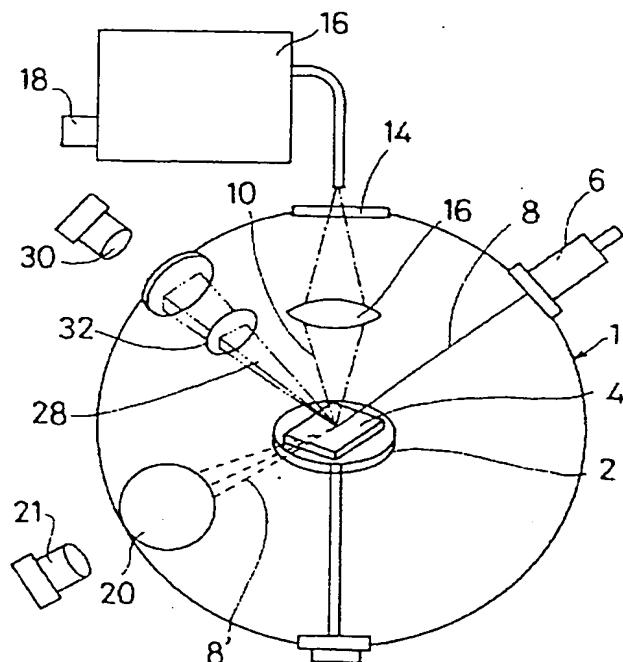
(74)代理人 弁理士 岡田 英彦 (外2名)

(54)【発明の名称】 表面分析方法及び表面分析装置

(57)【要約】

【目的】nmオーダーの極表面の結晶性、平坦性、不純物、結晶欠陥を同時にしかも同一場所で分析することができる表面分析方法を提供すること。

【構成】真空中で試料4の表面に電子線8を照射して前記試料4の表面で回折された電子線8'の蛍光スクリーン20上での画像を計測する反射高速電子回折測定法において、前記試料4の表面から発生するX線28を計測するとともに、前記試料4の表面から発生するルミネッセンス光10を計測すること。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】真空中で試料表面に電子線を照射して、試料表面から発生するルミネッセンス光を計測するカソードルミネッセンス法において、

前記試料表面に入射する前記電子線の入射角が10°以下であることを特徴とする表面分析方法。

【請求項2】真空中で電子銃及び蛍光スクリーンから構成される反射高速電子回折測定系と、

前記電子銃から放出された電子線により試料表面から発生するルミネッセンス光を計測するカソードルミネッセンス測定系を備えたことを特徴とする表面分析装置。

【請求項3】真空中で電子銃及び蛍光スクリーンから構成される反射高速電子回折測定系と、

前記電子銃から放出された電子線により試料表面から発生するルミネッセンス光を計測するカソードルミネッセンス測定系、とからなり、前記電子線を前記試料表面上を走査可能に設けたことを特徴とする表面分析装置。

【請求項4】真空中で電子銃及び蛍光スクリーンから構成される反射高速電子線回折測定系と、

前記電子銃から放出された電子線により試料表面から発生するX線を計測する測定系と、

前記電子銃から放出された電子線により試料表面から発生するルミネッセンス光を計測するカソードルミネッセンス測定系、とを備えたことを特徴とする表面分析装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は半導体やセラミックス材料の表面分析、特に電子線を用いた表面分析方法及び表面分析装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子素子やオプトエレクトロニクス素子への適用を目的とする半導体やセラミックス薄膜の開発が進展し、薄膜の寸法をnmサイズで制御する技術が開発されるようになってきた。このため、材料の分析評価法として特に表面分析技術はますます重要になってきた。表面分析項目としては、組成、結晶構造、不純物、欠陥、結合状態など各種あり、いろいろな測定手段を用いて体系的に解釈しなければならない。

【0003】この表面分析法の一つにカソードルミネッセンス法と呼ばれる方法がある。この方法は、電子線を試料表面に照射して発生するルミネッセンス光を計測、分析することにより、試料の結晶完全性、不純物、結晶欠陥、歪場などを解析するものであり、特に発光素子の開発には欠くことのできない方法として利用されている。このカソードルミネッセンス法では、図7に示す様に真空容器1の内部に設置した試料4の表面に、電子銃6から放出され5~20kV程度に加速された電子線8を垂直に入射させる。そして、この電子線8によって試料4の表面でルミネッセンス光10が発生する。このルミネ

ンセンス光10を集光ミラー12で集光して前記真空容器1の外部に取り出し、分光器16で分光したのち光検出器18で電気信号に変換している。

【0004】試料表面の結晶性、平坦性は、エピタキシャル薄膜や超格子薄膜などの作製にとって非常に重要である。この極表面の結晶構造の評価の1つに、反射高速電子線回折（以下RHEEDと略す）法があり、特に分子線エピタキシャル法ではその場評価法として広く用いられている。RHEED法は図8に示す様に、真空容器1の内部に設置した試料4の表面に、電子銃6から放出され5~30kV程度に加速された電子線8をほぼ水平に入射させる。そして、この電子線は試料4の表面で回折を起こす。回折した電子線8'は蛍光スクリーン20を光らせる。これをカメラ21で撮影することによりRHEED图形を得ることができる。

【0005】また、最近このRHEED測定時に発生するX線を計測するRHEED-TRAXS(Reflection high-energy electron diffraction-total reflection angle X-ray spectroscopy)法が提案された(Shunji Hasegawa et. al., Jpn. J. Appl. Phys. 24, L387(1985).)。図9にRHEED-TRAXS装置を示す。電子線照射によって発生するX線28は、四方八方に均一には放出されず全反射の条件で強く放出される。したがってX線の検出器30は全反射の位置に取り付けられ、位置の微調整ができるようになっている。入射電子線8は試料4の表面にほぼ平行に近い角度で入射し、しかも表面の物質からのX線28を全反射角に近い取り出し角度で計測するため、極表面の組成の分析ができる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記カソードルミネッセンス法においては、高速電子線が試料表面にほぼ垂直に入射する配置で構成されている。このため電子が試料表面から深く侵入し、その深さは電子線8の加速電圧に依存して約1~数μmに達する。このため、nmオーダーの極表面分析には適用できないという欠点がある。また、従来のRHEEDでは結晶の極表面、数原子層オーダーの原子配列の情報を得ることができるが、不純物や結晶欠陥に関する情報を得ることはできない。さらに、RHEED-TRAXS法では結晶の極表面、数原子層オーダーの原子配列や平坦性、組成の情報を得ることができるが、不純物や結晶欠陥に関する情報を得ることはできない。そこで本発明の課題は、カソードルミネッセンス法、RHEED法及びRHEED-TRAXS法の問題点を解決して、nmオーダーの極表面の結晶性、平坦性、不純物、結晶欠陥を同時にしかも同一場所で分析することが可能な表面分析方法および表面分析装置を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】前記カソードルミネッセンス法の問題点を解決するため、本発明は、カソードルミネッセンス測定のための配置として、試料表面に入射

する電子線の入射角が $10^{\circ}$ 以下になるように構成したことを特徴とする。電子線の入射角度を小さくするとともに試料表面への電子の侵入深さは浅くなり、特に試料表面とすれすれになるような浅い角度では、侵入深さは数nmと極端に浅くすることができる。したがってルミネッセンス光の発生する領域も、表面から深さ数nm程度以下の極表面領域とすることができる。ここで電子の侵入深さは、電子線の加速が大きいほど深くなるが、通常用いられている5~30kV程度の加速電圧では前記入射角を数 $^{\circ}$ 以下にすることにより極表面分析が可能である。

【0008】前記RHEED法の問題点を解決するため、本発明は、RHEED測定時に発生するルミネッセンス光を同時に測定することを特徴とする。RHEEDでは電子線を用いているため、測定時にルミネッセンス光が発生する。また、電子線を試料表面にすれすれに入射させるため、試料内部にはほとんど侵入しない。このため、従来の方法と異なり、ルミネッセンス光には極表面からの信号しか含まれていない。本発明の方法では、真空容器内に電子銃および螢光スクリーンから構成される反射高速電子線回折測定系と、前記電子銃から照射される電子線により試料表面から発生するルミネッセンス光を集光および導光するための光学系を備え、前記光学系により前記ルミネッセンス光を前記真空槽の外部に取り出し、前記真空槽の外部に前記ルミネッセンス光を計測するための分光器と光検出器を備え、RHEED像とルミネッセンス光を同時に測定する。

【0009】また、電子線を材料表面上を走査させ、各走査点で電子線により発生するルミネッセンス光を計測し、また各走査点でRHEED像を測定する。これらを2次元的に解析することにより、2次元での表面分析が可能となる。電子線を試料表面上で絞ることにより面内方向特に電子線に垂直方向での分解能を上げることができる。

【0010】また、本発明は、前記RHEED-TRAXS法の問題点を解決するため、RHEED-TRAXS測定時に発生するルミネッセンス光をも同時に測定することを特徴とする。電子線を試料表面にすれすれに入射させるため、試料内部にはほとんど侵入しない。このため、従来の方法と異なり、ルミネッセンス光には極表面からの信号しか含まれていない。このようにして、RHEED像とX線とルミネッセンス光を同時に測定する。

#### 【0011】

【作用】以上述べたように本発明によれば、試料表面に入射する電子線の入射角を小さくすることにより、深さnmオーダー以下の極表面の結晶完全性、不純物、結晶欠陥、歪場などの評価が可能となる。また、RHEED測定とカソードルミネッセンス測定を行なうことにより、極表面の結晶構造だけでなく結晶完全性、不純物、結晶欠陥、歪場などの評価が可能となる。また、電子線を走査することにより、2次元での評価が可能となる。ま

た、従来の方法では試料表面にほぼ垂直に入射した電子が運動エネルギーを試料との衝突で失なって試料表面に留まるため、絶縁性の材料では異常な帶電が発生して正確な測定が困難であったが、本発明の方法によれば電子線の大部分は試料表面で反射するため帶電を大幅に低減することができる。

#### 【0012】

【実施例】本発明の実施例について図面を用いて説明する。なお、特に必要でないかぎり、従来技術で使用した部材番号を用いるものとする。

(実施例1) 図1に本発明による第1の実施例の表面分析装置の概略を示す。真空容器1の内部の回転およびあおり機構付きの試料ホルダー2に試料4を固定する。試料4を電子で励起するための電子銃6が取り付けられている。電子銃6から出た電子線8は試料4の表面にほぼ平行に近い浅い角度で入射するよう、試料4と電子銃6は配置されている。この電子線8によって試料4は光る。真空容器1内の試料表面の上に、試料4から発したルミネッセンス光10を集光および導光するための放物面形状の集光ミラー12が取り付けられている。前記放物面形状の集光ミラー12の代わりにレンズや反射ミラーを組み合わせてもよい。集光したルミネッセンス光10は真空容器1の石英ガラス窓14を通過して真空容器1の外に取り出される。真空容器1の外には分光器16と光検出器18が設置されており、導光されたルミネッセンス光10を分光計測する。

【0013】本実施例では、試料4として、鏡面仕上げしたサファイアおよびこれに金薄膜を蒸着したものを用い、電子線8の入射角度を約 $2^{\circ}$ にしてルミネッセンス光10の分光測定を行なった。その結果を図2および図3に示す。図3は、サファイアおよびサファイアの上に金薄膜をそれぞれ5nm、12nmの厚みに蒸着した試料からのルミネッセンススペクトルを示す。326nm付近に強いピーク、692nm、694nmに非常に鋭いピーク、737nm付近にブロードなピークが観測され、これらのピークの強度は金蒸着膜を厚くすると急激に弱くなった。また、図2に326nm、694nm、737nmのピーク強度の金膜厚依存性を示すが、ピークによって膜厚依存性が異なることがわかる。このように、本発明により深さnmオーダーでルミネッセンス測定が可能になった。

【0014】(実施例2) 図4に本発明による第2の実施例の表面分析装置の構成図を示す。真空容器1の内部には、回転およびあおり機構付きの試料ホルダー2があり、この試料ホルダー2に試料4を固定する。電子銃6と螢光スクリーン20が試料4の両側にそれぞれ試料4をはさんで対向する位置に取り付けられており、電子銃6から出た電子線8は試料4の表面にほぼ平行に近い浅い角度で入射するようになっている。試料4表面に入射した電子線8は表面で回折され、回折された電子線8は螢光スクリーン20に到達してこれを光らせる。これ

によりRHEED測定を行うことができる。

【0015】また、真空容器1内には試料4から発生するルミネッセンス光10を集光するためのレンズ系12aと、この集光した光を真空容器の外部に取り出すための導光系12b（この場合は全反射ミラー）が取り付けられている。導光系12bには反射ミラーの他に光ファイバーを用いても良い。スクリーン20の光がレンズ12a内に入射しないように遮光板13が取り付けられている。真空容器1の外部には分光器16が取り付けられており、試料4からのルミネッセンス光10を分光計測する。電子線8は試料表面にほぼ平行に入射するため試料4内部にはほとんど侵入しない。したがって試料4から発生するルミネッセンス光10は試料表面からのものに限定される。このようにして、極表面のRHEED像とカソードルミネッセンス測定が同時にしかも同一場所で行うことができる。

【0016】（実施例3）図5に本発明による第3の実施例の表面分析装置の構成図を示す。基本構成は第2の実施例と同じである。違いは電子銃6から出る電子線8が試料表面で直径数nmから数μm程度に絞ることができ、かつ試料表面上で電子線8を2次元的に走査できる点である。そして、走査しながらRHEEDとカソードルミネッセンスを同一場所を同時に測定し、コンピュータ24で処理して2次元の評価を行う。このため、電子銃6を走査するためのコントローラ22、コンピュータ24が取り付けられている。また、反射回折電子の強度を計測するため、フォトマルチブライア26が取り付けられている。この反射回折電子の強度を輝度信号として使うことにより、走査型反射電子顕微鏡像を得ることができる。

【0017】（実施例4）図5に本発明による第4の実施例の表面分析装置の構成図を示す。真空容器1の内部には、回転およびあおり機構付きの試料ホルダー2があり、この試料ホルダー2に試料4を固定する。電子銃6と蛍光スクリーン20が試料4の両側にそれぞれ試料4をはさんで対向する位置に取り付けられており、電子銃6から出た電子線8は試料表面にほぼ平行に近い浅い角度で入射するようになっている。試料表面に入射した電子線8は表面で回折され、蛍光スクリーン20に到達してこれを光らせる。これによりRHEED測定を行うことができる。

【0018】また、電子線8によって試料4から特性X線28が発生する。電子線8は試料表面にすれすれに入射されるため、入射電子は多数の表面原子を励起し、表面原子からの特性X線28の強度が強くなる。この表面原子からの特性X線28の強度は、通常の電子線を垂直入射させるX線マイクロアナリシスに比べて非常に強い。また、特性X線28は、均一に四方八方に放出されるのではなく、ある特定の方位で強く放出される。この方位は特性X線28の固体表面に対する全反射の臨界角

に一致する。この方向にX線検出器30（Si（Li）検出素子）を取り付ける。電子線8によって励起されたX線28は、真空を維持するためのBe窓32を通して真空容器1の外部に取り出され、X線検出器30に入射し検出される。

【0019】さらに、真空容器1内には試料4から発生するルミネッセンス光10を集光し、真空容器1の外部に取り出すためのレンズ系12が取り付けられている。レンズ系12によって試料4からのルミネッセンス光10は分光器16に導かれ、分光計測される。電子線8は試料表面にほぼ平行に入射するため試料4の内部にはほとんど侵入しない。したがって試料4から発生するルミネッセンス光10は試料表面からのものに限定される。このようにして、極表面のRHEED像とX線分光測定とカソードルミネッセンス測定が同一測定部位でしかも同時に行うことができる。また、電子線を試料表面上を2次元的に走査させ、各走査点につき3種類の測定を行うことにより、試料表面につき正確かつ緻密な評価を行うことができる。

20 【0020】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、極表面のルミネッセンス光を測定することができるため、極表面の不純物、結晶欠陥を解析することができる。また、RHEEDとカソードルミネッセンス評価が同時にしかも同一測定部位で行うことができるため、表面の結晶構造、不純物、結晶欠陥の評価を行うことができる。さらに、RHEED、カソードルミネッセンス及びX線分光測定を同一測定部位で行うことができるため、表面の結晶構造、不純物、結晶欠陥に加えて表面組成の評価することができ、体系的かつ信頼性の高い表面分析を行うことができる。また、本発明によれば、複数の分析技術を複合化して簡易に高度な表面分析が可能となっている。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】カソードルミネッセンス法による表面分析装置の構成図

【図2】サファイアおよび金蒸着したサファイアのカソードルミネッセンス強度との関係を示す図

【図3】サファイアの発光強度の金薄膜の膜厚依存性を示すスペクトル

【図4】RHEED法及びカソードルミネッセンス法による表面分析装置の構成図

【図5】電子線を試料表面上を走査可能なRHEED法及びカソードルミネッセンス法による表面分析装置の構成図

【図6】RHEED法、カソードルミネッセンス法及びTRAXS法による表面分析装置の構成図

【図7】従来のカソードルミネッセンス装置の構成図

【図8】従来のRHEED装置の構成図

【図9】従来のRHEED-TRAXS装置の構成図

(5)

## 【符号の説明】

1 真空容器  
4 試料  
6 電子銃

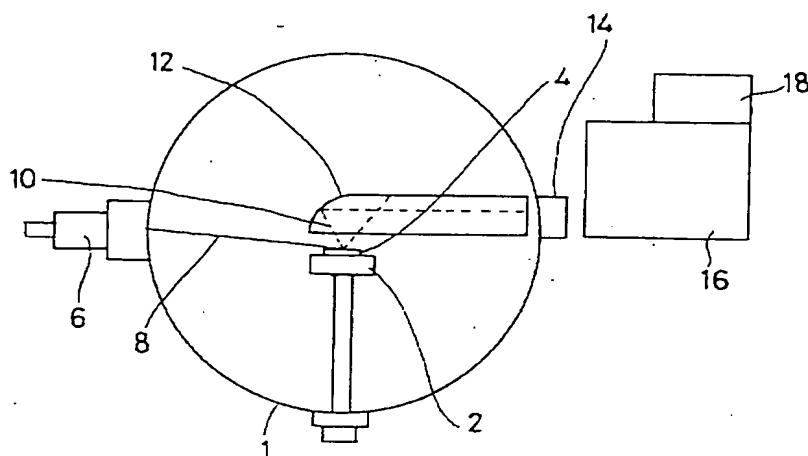
8 電子線

10 ルミネッセンス光  
28 X線

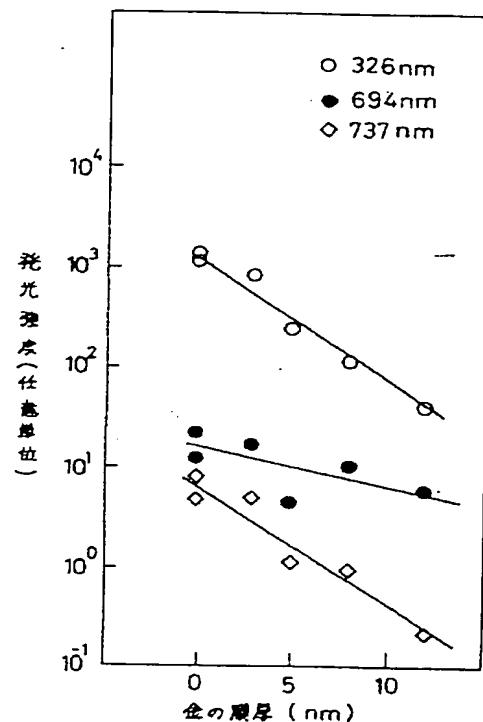
7

8

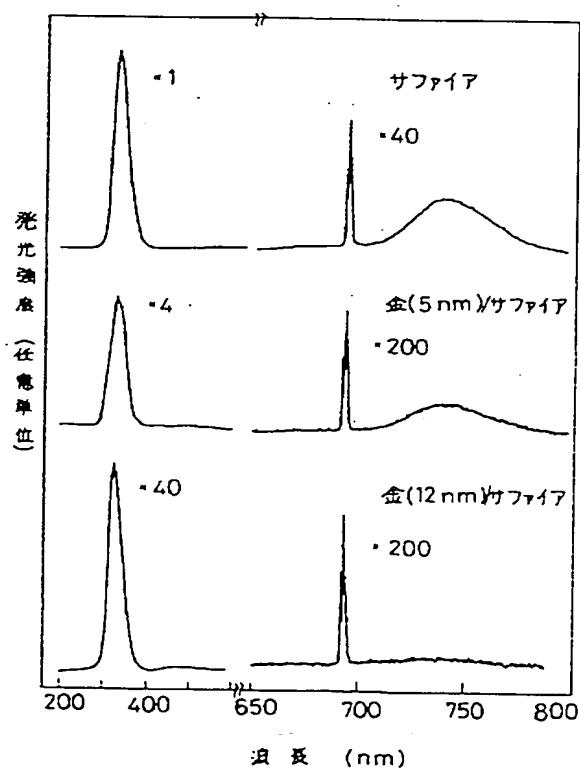
【図1】



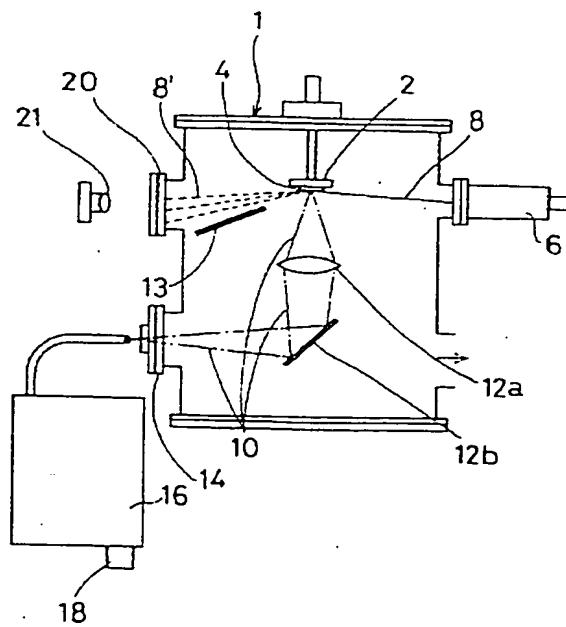
【図2】



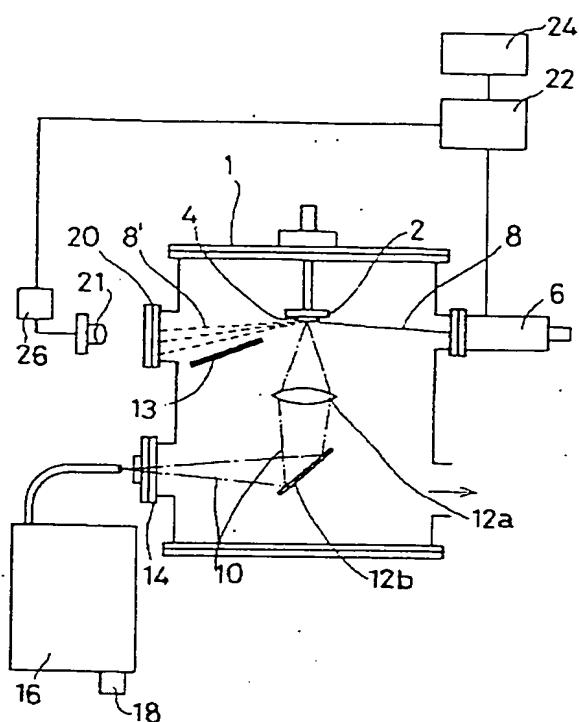
【図3】



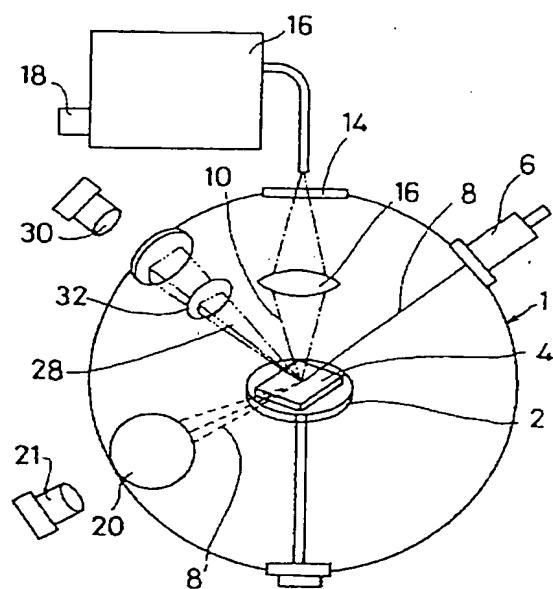
【図4】



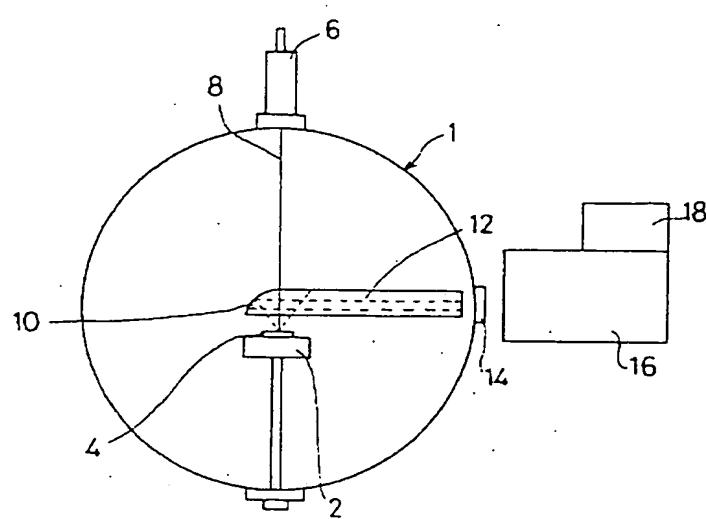
【図5】



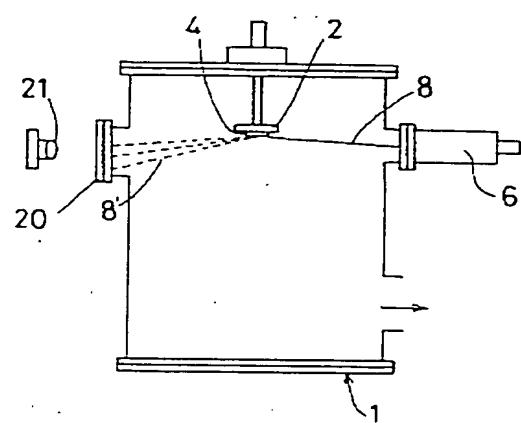
【図6】



【図7】



【図8】



[図9]

